

10/070 507

Rec'd PCT/PTO 29 JUN 2004

REC'D 10 SEP 2001

PCT/JP 01/06375

日本特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

24.07.01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日  
Date of Application:

2000年 7月25日

出願番号  
Application Number:

特願2000-224224

出願人  
Applicant(s):

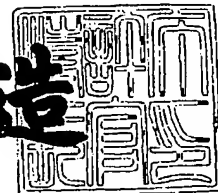
三井化学株式会社

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 8月24日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3074752

【書類名】 特許願

【整理番号】 C02189-010

【提出日】 平成12年 7月25日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

    【氏名】 白 田 孝

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

    【氏名】 川 崎 雅 昭

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

    【氏名】 菊 地 義 治

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

    【氏名】 有 野 恭 巨

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

    【氏名】 永 井 三津子

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井化学株式会社内

    【氏名】 坂 口 博 英

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井化学株式会社内

    【氏名】 菅 原 正 紀

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井化学株式

会社内  
【氏名】 岸 正 夫  
【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区笠間町 1 1 9 0 番地 三井化学株式  
会社内  
【氏名】 上 野 薫  
【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区笠間町 1 1 9 0 番地 三井化学株式  
会社内  
【氏名】 阿 部 孝 司  
【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区笠間町 1 1 9 0 番地 三井化学株式  
会社内  
【氏名】 関 根 道 夫  
【特許出願人】  
【識別番号】 000005887  
【氏名又は名称】 三井化学株式会社  
【代理人】  
【識別番号】 100081994  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 鈴 木 俊 一 郎  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100103218  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 牧 村 浩 次  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 014535  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710873

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 硬化性組成物およびその用途

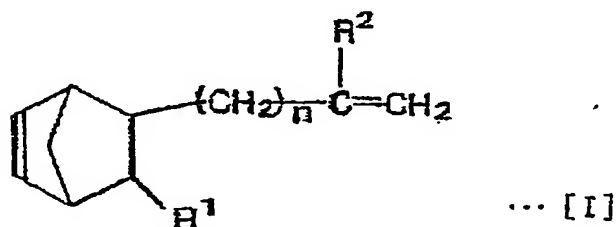
【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 非共役ポリエンである下記一般式 [I] または [II] で表わされる少なくとも一種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有し、かつ分子中に下記一般式 [III] で表わされる加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム

(A)

【化1】

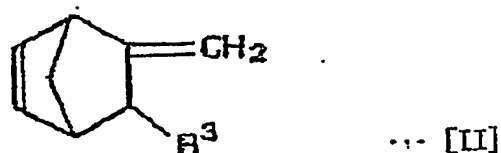


【式中、nは0ないし10の整数であり、

$R^1$  は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基であり、

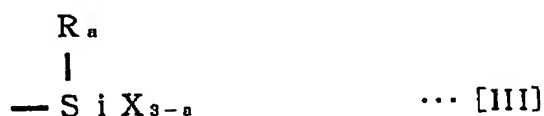
$R^2$  は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基である】、

【化2】



【式中、 $R^3$  は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基である】、

【化3】



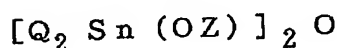
【式中、Rは、炭素原子数1～12の1価炭化水素基であり、

Xは、ハイドライド基、ハロゲン基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、アルコキシル基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であり、

aは0、1または2の整数である。]、

及び、

(B) 硬化触媒として、式： $Q_2 Sn (OZ)_2$ 、又は



(式中、Qは炭素数1～20の1価の炭化水素基を表し、Zは炭素数1～20の1価の炭化水素基又は自己内部にSnに対して配位結合を形成し得る官能性基を有する有機基を表す。)で示される化合物を配合してなることを特徴とする硬化性組成物。

【請求項2】

(A) 下記一般式[III]で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、

【化4】



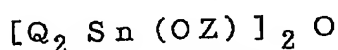
【式中、Rは、炭素原子数1～12の1価炭化水素基であり、

Xは、ハイドライド基、ハロゲン基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、アルコキシル基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であり、

aは0、1または2の整数である。]、

および

(B) 硬化触媒として、式： $Q_2 Sn (OZ)_2$ 、又は



(式中、Qは炭素数1～20の1価の炭化水素基を表し、Zは炭素数1～20の

1 価の炭化水素基又は自己内部に  $S_n$  に対して配位結合を形成し得る官能性基を有する有機基を表す。) で示される化合物

を含有することを特徴とする硬化性組成物であって、

電気・電子部品、輸送機、土木・建築、医療またはレジヤーの用途に用いられることを特徴とする硬化性組成物。

【請求項 3】

前記電気・電子部品の用途が、重電部品、弱電部品、電気・電子機器の回路や基板のシーリング材、ポッティング材、コーティング材もしくは接着剤；電線被覆の補修材；電線ジョイント部品の絶縁シール材；OA 機器用ロール；振動吸収剤；またはゲルもしくはコンデンサの封入材であることを特徴とする請求項 2 に記載の硬化性組成物。

【請求項 4】

前記シーリング材が、冷蔵庫、冷凍庫、洗濯機、ガスメーター、電子レンジ、スチームアイロンまたは漏電ブレーカー用のシール材として用いられることを特徴とする請求項 3 に記載の硬化性組成物。

【請求項 5】

前記ポッティング材が、トランス高圧回路、プリント基板、可変抵抗部付き高電圧用トランス、電気絶縁部品、半導電部品、導電部品、太陽電池またはテレビ用フライバックトランスをポッティングするために用いられることを特徴とする請求項 3 に記載の硬化性組成物。

【請求項 6】

前記コーティング材が、高電圧用厚膜抵抗器もしくはハイブリッド IC の回路素子；HIC；電気絶縁部品；半導電部品；導電部品；モジュール；印刷回路；セラミック基板；ダイオード、トランジスタもしくはボンディングワイヤーのパッファ材；半導電体素子；または光通信用オプティカルファイバーをコーティングするために用いられることを特徴とする請求項 3 に記載の硬化性組成物。

【請求項 7】

前記接着剤が、ブラウン管ウェッジ、ネック、電気絶縁部品、半導電部品または導電部品を接着するために用いられることを特徴とする請求項 3 に記載の硬化

性組成物。

【請求項 8】

前記輸送機の用途が、自動車、船舶、航空機または鉄道車輛の用途であることを特徴とする請求項 2 に記載の硬化性組成物。

【請求項 9】

前記自動車の用途が、自動車エンジンのガスケット、電装部品もしくはオイルフィルター用のシーリング材；イグナイタ H I C もしくは自動車用ハイブリッド I C 用のポッティング材；自動車ボディ、自動車用窓ガラスもしくはエンジンコントロール基板用のコーティング材；またはオイルパンのガスケット、タイミンクベルトカバーのガスケット、モール、ヘッドランプレンズ、サンルーフシールもしくはミラー用の接着剤であることを特徴とする請求項 8 に記載の硬化性組成物。

【請求項 1 0】

前記船舶の用途が、配線接続分岐箱、電気系統部品もしくは電線用のシーリング材；または電線もしくはガラス用の接着剤であることを特徴とする請求項 8 に記載の硬化性組成物。

【請求項 1 1】

前記土木・建築の用途が、商業用ビルのガラススクリーン工法の付き合わせ目地、サッシとの間のガラス周り目地、トイレ、洗面所もしくはショーケースにおける内装目地、バスタブ周り目地、プレハブ住宅用の外壁伸縮目地、サイジングボード用目地に使用される建材用シーラント；複層ガラス用シーリング材；道路の補修に用いられる土木用シーラント；金属、ガラス、石材、スレート、コンクリートもしくは瓦用の塗料・接着剤；または粘着シート、防水シートもしくは防振シートに用いられることを特徴とする請求項 2 に記載の硬化性組成物。

【請求項 1 2】

前記医療の用途が、医薬用ゴム栓、シリンジガスケットもしくは減圧血管用ゴム栓用のシール材料であることを特徴とする請求項 2 に記載の硬化性組成物。

【請求項 1 3】

前記レジャーの用途が、スイミングキャップ、ダイビングマスクもしくは耳栓



用のスイミング部材；またはスポーツシューズもしくは野球グローブ用のゲル緩衝部材であることを特徴とする請求項2に記載の硬化性組成物。

【請求項14】

(A) 下記一般式 [III] で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、

【化5】



【式中、Rは、炭素原子数1～12の1価炭化水素基であり、

Xは、ハイドライド基、ハロゲン基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、アルコキシル基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であり、

aは0、1または2の整数である。】、

および

(B) 硬化触媒として、式： $Q_2Sn(OZ)_2$ 、又は



(式中、Qは炭素数1～20の1価の炭化水素基を表し、Zは炭素数1～20の1価の炭化水素基又は自己内部に $Sn$ に対して配位結合を形成し得る官能性基を有する有機基を表す。)で示される化合物

を含有する硬化性組成物からなることを特徴とするシーリング材。

【請求項15】

(A) 下記一般式 [III] で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、

【化6】



〔式中、Rは、炭素原子数1～12の1価炭化水素基であり、

Xは、ハイドライド基、ハロゲン基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、アルコキシル基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であり、

aは0、1または2の整数である。〕、

および

(B) 硬化触媒として、式： $Q_2 S_n (OZ)_2$ 、又は

$[Q_2 S_n (OZ)]_2 O$

(式中、Qは炭素数1～20の1価の炭化水素基を表し、Zは炭素数1～20の1価の炭化水素基又は自己内部に $S_n$ に対して配位結合を形成し得る官能性基を有する有機基を表す。)で示される化合物

を含有する硬化性組成物からなることを特徴とするポッティング材。

【請求項16】

(A) 下記一般式〔III〕で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、

〔化7〕



〔式中、Rは、炭素原子数1～12の1価炭化水素基であり、

Xは、ハイドライド基、ハロゲン基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、アルコキシル基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であり、

aは0、1または2の整数である。〕、

および

(B) 硬化触媒として、式： $Q_2 S_n (OZ)_2$ 、又は

$[Q_2 S_n (OZ)]_2 O$

(式中、Qは炭素数1～20の1価の炭化水素基を表し、Zは炭素数1～20の1価の炭化水素基又は自己内部にS<sub>n</sub>に対して配位結合を形成し得る官能性基を有する有機基を表す。)で示される化合物を含有する硬化性組成物からなることを特徴とするコーティング材。

【請求項17】

(A) 下記一般式[III]で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、

【化8】



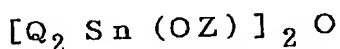
【式中、Rは、炭素原子数1～12の1価炭化水素基であり、

Xは、ハイドライド基、ハロゲン基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、アルコキシル基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であり、

aは0、1または2の整数である。】、

および

(B) 硬化触媒として、式： $Q_2 S_n (OZ)_2$ 、又は



(式中、Qは炭素数1～20の1価の炭化水素基を表し、Zは炭素数1～20の1価の炭化水素基又は自己内部にS<sub>n</sub>に対して配位結合を形成し得る官能性基を有する有機基を表す。)で示される化合物

を含有する硬化性組成物からなることを特徴とする接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、硬化速度が非常に速い新規硬化性組成物およびその用途に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来より、珪素原子に結合した水酸基または加水分解基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得る珪素含有基（以下、反応性珪素基という。）を少なくとも1個有する飽和炭化水素系重合体にある有機錫化合物を含有させた硬化性組成物は知られている。しかしながら、この硬化性組成物は硬化速度が遅く、タック（粘着性）の残存、薄層未硬化など種々の問題があった。

【0003】

これらの問題を解決するため、特定の有機錫化合物を用いることが、特開平8-41360号公報に記載されている。しかし、更なる硬化速度の向上が、今日まで強く求められていた。また、耐候性の向上が、大きな課題として残されていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、大気中の水分により三次元的網状組織を形成し、ゴム状弾性を有する固体へと速やかに硬化し速硬化性に優れると共に、耐候性にも優れた、規な硬化性組成物を提供することにある。

【0005】

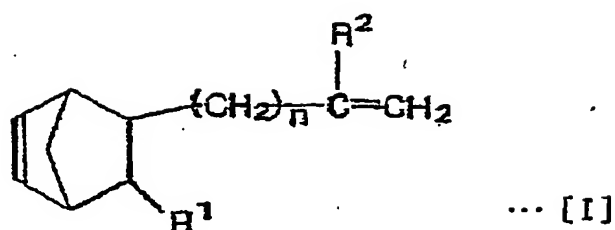
【課題を解決するための手段】

上記目的は、

(A) 非共役ポリエンである下記一般式 [I] または [II] で表わされる少なくとも一種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有し、かつ分子中に下記一般式 [III] で表わされる加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）

【0006】

【化 9】



【0007】

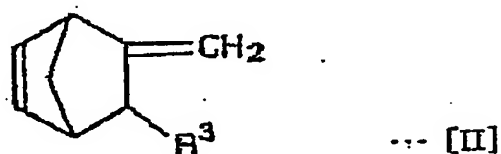
【式中、nは0ないし10の整数であり、

R¹ は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基であり、

R² は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基である】、

【0008】

【化10】



【0009】

【式中、R³ は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基である】、

【0010】

【化11】



【0011】

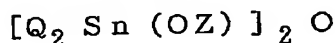
【式中、Rは、炭素原子数1～12の1価炭化水素基であり、

Xは、ハイドライド基、ハロゲン基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であり、

a は 0、1 または 2 の整数である。]、

及び、

(B) 硬化触媒として、式： $Q_2 Sn (OZ)_2$ 、又は



(式中、Q は炭素数 1～20 の 1 価の炭化水素基を表し、Z は炭素数 1～20 の 1 価の炭化水素基又は自己内部に Sn に対して配位結合を形成し得る官能性基を有する有機基を表す。) で示される化合物

を配合してなることを特徴とする硬化性組成物により達成される。

【0012】

上記目的はまた、(A) 下記一般式 [III] で表される加水分解性シリル基を含む、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、

【0013】

【化 12】



【0014】

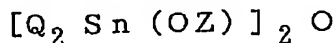
[式中、R は、炭素原子数 1～12 の 1 価炭化水素基であり、

X は、ハイドライド基、ハロゲン基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、アルコキシル基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であり、

a は 0、1 または 2 の整数である。]、

および

(B) 硬化触媒として、式： $Q_2 Sn (OZ)_2$ 、又は



(式中、Q は炭素数 1～20 の 1 価の炭化水素基を表し、Z は炭素数 1～20 の 1 価の炭化水素基又は自己内部に Sn に対して配位結合を形成し得る官能性基を有する有機基を表す。) で示される化合物

を含有することを特徴とする硬化性組成物であって、

電気・電子部品、輸送機、土木・建築、医療またはレジャーの用途に用いられることを特徴とする硬化性組成物によっても達成される。

【0015】

本発明はまた、(A) 上記一般式 [III] で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、および

(B) 硬化触媒として、式： $Q_2 Sn (OZ)_2$ 、

又は  $[Q_2 Sn (OZ)]_2 O$

(式中、Qは炭素数1～20の1価の炭化水素基を表し、Zは炭素数1～20の1価の炭化水素基又は自己内部にSnに対して配位結合を形成し得る官能性基を有する有機基を表す。) で示される化合物を含有する硬化性組成物からなることを特徴とするシーリング材を示すものである。

【0016】

本発明はまた、(A) 上記一般式 [III] で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、および

(B) 硬化触媒として、式： $Q_2 Sn (OZ)_2$ 、

又は  $[Q_2 Sn (OZ)]_2 O$

(式中、Qは炭素数1～20の1価の炭化水素基を表し、Zは炭素数1～20の1価の炭化水素基又は自己内部にSnに対して配位結合を形成し得る官能性基を有する有機基を表す。) で示される化合物を含有する硬化性組成物からなることを特徴とするポッティング材を示すものである。

【0017】

本発明はまた、(A) 上記一般式 [III] で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、および

(B) 硬化触媒として、式： $Q_2 Sn (OZ)_2$ 、

又は  $[Q_2 Sn (OZ)]_2 O$

(式中、Qは炭素数1～20の1価の炭化水素基を表し、Zは炭素数1～20の1価の炭化水素基又は自己内部にSnに対して配位結合を形成し得る官能性基を有する有機基を表す。) で示される化合物を含有する硬化性組成物からなること

を特徴とするコーティング材を示すものである。

【0018】

本発明はまた、(A) 上記一般式 [III] で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、および

(B) 硬化触媒として、式： $Q_2 Sn (OZ)_2$ 、

又は  $[Q_2 Sn (OZ)]_2 O$

(式中、Qは炭素数1～20の1価の炭化水素基を表し、Zは炭素数1～20の1価の炭化水素基又は自己内部にSnに対して配位結合を形成し得る官能性基を有する有機基を表す。) で示される化合物を含有する硬化性組成物からなることを特徴とする接着剤を示すものである。

【0019】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

〔シリル基含有エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン

ランダム共重合体ゴム (A) 〕

本発明で用いられるシリル基含有エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) は、下記一般式 [III] で表わされる加水分解性シリル基を含有しており、特定のエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム ( $A_0$ ) に、特定のケイ素化合物をヒドロシリレーション反応 (ヒドロシリル化反応) させることなどにより得ることができる。

【0020】

【化13】



【0021】

一般式 [III] において、Rは、非置換または置換の炭素原子数1～12の1価炭化水素基であり、好ましくは脂肪族不飽和結合を有さない1価炭化水素基であり、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シク



ロヘキシル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、これらの炭素原子に結合した水素原子の一部または全部をフッ素原子等のハロゲン原子などで置換した基が挙げられる。

## 【0022】

また、Xは、ハイドライド基 ( $-H$ )、ハロゲン基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、アルコキシル基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基 ( $-CONH_2$ )、酸アミド基、アミノオキシ基 ( $-O \cdot NH_2$ )、チオアルコキシ基、またはアミノ基 ( $-NH_2$ )である。

ハロゲン基、アルコキシル基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、酸アミド基およびチオアルコキシ基の具体例は、後述する一般式【IV】中のXにおけるこれらの基の具体例と同じ基が挙げられる。

## 【0023】

aは0、1または2の整数であり、好ましくは0または1である。

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム ( $A_0$ )

本発明で用いられるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム ( $A_0$ )は、エチレンと、炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィンと、非共役ポリエンとのランダム共重合体である。

## 【0024】

このような炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィンとしては、具体的には、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセンなどが挙げられる。中でも、炭素原子数3~10の $\alpha$ -オレフィンが好ましく、特にプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが好ましく用いられる。

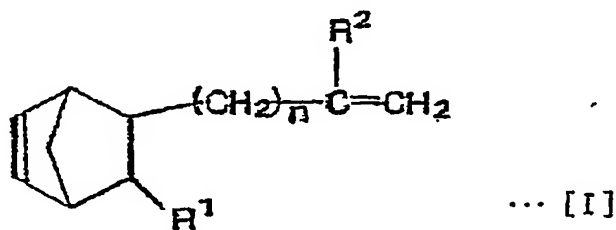
## 【0025】

これらの $\alpha$ -オレフィンは、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いられる。

本発明で用いられる非共役ポリエンは、下記の一般式 [I] または [II] で表わされる末端ビニル基含有ノルボルネン化合物である。

【0026】

【化14】



【0027】

一般式 [I] において、 $n$  は 0 ないし 10 の整数であり、

$R^1$  は水素原子または炭素原子数 1～10 のアルキル基であり、

$R^1$  の炭素原子数 1～10 のアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、イソペンチル基、 $t$ -ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基などが挙げられる。

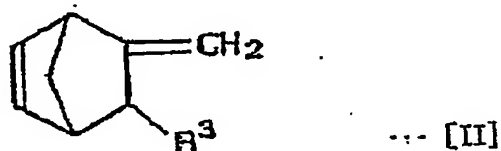
【0028】

$R^2$  は水素原子または炭素原子数 1～5 のアルキル基である。

$R^2$  の炭素原子数 1～5 のアルキル基の具体例としては、上記  $R^1$  の具体例のうち、炭素原子数 1～5 のアルキル基が挙げられる。

【0029】

【化15】



【0030】

一般式 [II] において、 $R^3$  は水素原子または炭素原子数 1～10 のアルキル

基である。

$R^3$  のアルキル基の具体例としては、上記  $R^1$  のアルキル基の具体例と同じアルキル基を挙げることができる。

上記一般式 [I] または [II] で表わされるノルボルネン化合物としては、具体的には、5-メチレン-2- ノルボルネン、5-ビニル-2- ノルボルネン、5- (2-プロペニル) -2- ノルボルネン、5- (3-ブテニル) -2- ノルボルネン、5- (1-メチル-2- プロペニル) -2- ノルボルネン、5- (4-ペンテニル) -2- ノルボルネン、5- (1-メチル-3- ブテニル) -2- ノルボルネン、5- (5-ヘキセニル) -2- ノルボルネン、5- (1-メチル-4- ペンテニル) -2- ノルボルネン、5- (2,3-ジメチル-3- ブテニル) -2- ノルボルネン、5- (2-エチル-3- ブテニル) -2- ノルボルネン、5- (6-ヘプテニル) -2- ノルボルネン、5- (3-メチル-5- ヘキセニル) -2- ノルボルネン、5- (3,4-ジメチル-4- ペンテニル) -2- ノルボルネン、5- (3-エチル-4- ペンテニル) -2- ノルボルネン、5- (7-オクテニル) -2- ノルボルネン、5- (2-メチル-6- ヘプテニル) -2- ノルボルネン、5- (1,2-ジメチル-5- ヘキセニル) -2- ノルボルネン、5- (5-エチル-5- ヘキセニル) -2- ノルボルネン、5- (1,2,3-トリメチル-4- ペンテニル) -2- ノルボルネンなど挙げられる。このなかでも、5-ビニル-2- ノルボルネン、5-メチレン-2- ノルボルネン、5- (2-プロペニル) -2- ノルボルネン、5- (3-ブテニル) -2- ノルボルネン、5- (4-ペンテニル) -2- ノルボルネン、5- (5-ヘキセニル) -2- ノルボルネン、5- (6-ヘプテニル) -2- ノルボルネン、5- (7-オクテニル) -2- ノルボルネンが好ましい。これらのノルボルネン化合物は、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

#### 【 0 0 3 1 】

上記ノルボルネン化合物たとえば5-ビニル-2- ノルボルネンの他に、本発明の目的とする物性を損なわない範囲で、以下に示す非共役ポリエンを併用することもできる。

このような非共役ポリエンとしては、具体的には、1,4-ヘキサジエン、3-メチル-1,4- ヘキサジエン、4-メチル-1,4- ヘキサジエン、5-メチル-1,4- ヘキサジエン、4,5-ジメチル-1,4- ヘキサジエン、7-メチル-1,6- オクタジエン等の鎖状

非共役ジエン；

メチルテトラヒドロインデン、5-エチリデン-2- ノルボルネン、5-メチレン-2- ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2- ノルボルネン、5-ビニリデン-2- ノルボルネン、6-クロロメチル-5- イソプロペニル-2- ノルボルネン、ジシクロペンタジエン等の環状非共役ジエン；

2,3-ジイソプロピリデン-5- ノルボルネン、2-エチリデン-3- イソプロピリデン-5- ノルボルネン、2-プロペニル-2,2- ノルボルナジエン等のトリエンなどが挙げられる。

#### 【 0 0 3 2 】

上記のような諸成分からなるエチレン・ $\alpha$ - オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム ( $A_0$ )は、以下のような特性を有している。

(i) エチレンと炭素原子数3～20の $\alpha$ - オレフィンとのモル比 (エチレン/ $\alpha$ - オレフィン)

エチレン・ $\alpha$ - オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム ( $A_0$ )は、

(a) エチレンで導かれる単位と (b) 炭素原子数3～20の $\alpha$ - オレフィン (以下単に $\alpha$ - オレフィンということがある) から導かれる単位とを、40/60～95/5、好ましくは50/50～90/10、さらに好ましくは55/45～85/15、特に好ましくは60/40～80/20のモル比 [(a) / (b)] で含有している。

#### 【 0 0 3 3 】

このモル比が上記範囲内にあると、耐熱老化性、強度特性およびゴム弾性に優れるとともに、耐寒性および加工性に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。

(ii) ヨウ素価

エチレン・ $\alpha$ - オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム ( $A_0$ )のヨウ素価は、0.5～50 (g/100g)、好ましくは0.8～40 (g/100g)、さらに好ましくは1～30 (g/100g)、特に好ましくは1.5～25 (g/100g)である。

#### 【 0 0 3 4 】

このヨウ素価が上記範囲内にあると、加水分解性シリル基を目的とする含有量

に調整でき、耐圧縮永久歪みに優れるとともに、耐環境劣化性（＝耐熱老化性）に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。ヨウ素価が50を超えると、コスト的に不利になるので好ましくない。

### (iii) 極限粘度

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム ( $A_0$ ) の135℃デカリン中で測定した極限粘度  $[\eta]$  は、0.001～2 dl/g、好ましくは0.01～2 dl/g、より好ましくは0.05～1 dl/g、さらに好ましくは0.05～0.7 dl/g、特に好ましくは0.1～0.5 dl/gであることが望ましい。

### 【0035】

この極限粘度  $[\eta]$  が上記範囲内にあると、強度特性および耐圧縮永久歪みに優れた架橋ゴム成形体を提供できる、流動性に優れたゴム組成物が得られる。

### (iv) 分子量分布 ( $M_w/M_n$ )

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム ( $A_0$ ) のGPCにより測定した分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は、3～100、好ましくは3.3～75、さらに好ましくは3.5～50である。

### 【0036】

この分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) が上記範囲内にあると、加工性に優れるとともに、強度特性に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。

本発明で用いられるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム ( $A_0$ ) は、下記化合物 (H) および (I) を主成分として含有する触媒の存在下に、重合温度30～60℃、特に30～59℃、重合圧力4～12 kgf/cm<sup>2</sup>、特に5～8 kgf/cm<sup>2</sup>、非共役ポリエンとエチレンとの供給量のモル比（非共役ポリエン／エチレン）0.01～0.2の条件で、エチレンと、炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンと、上記一般式 [I] または [II] で表わされる末端ビニル基含有ノルボルネン化合物とをランダム共重合することにより得られる。共重合は、炭化水素媒体中で行なうのが好ましい。

(H)  $VO(OR)_nX_{3-n}$  (式中、Rは炭化水素基であり、Xはハロゲン原子であり、nは0または1～3の整数である) で表わされる可溶性バナジウム化合物

、または $VX_4$  (Xはハロゲン原子である) で表わされるバナジウム化合物。

【0037】

上記可溶性バナジウム化合物(H)は、重合反応系の炭化水素媒体に可溶性の成分であり、具体的には、一般式  $VO(OR)_aX_b$  または  $V(OR)_cX_d$  (式中、Rは炭化水素基であり、 $0 \leq a \leq 3$ 、 $0 \leq b \leq 3$ 、 $2 \leq a+b \leq 3$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 \leq d \leq 4$ 、 $3 \leq c+d \leq 4$ ) で表わされるバナジウム化合物、あるいはこれらの電子供与体付加物を代表例として挙げる事ができる。

【0038】

より具体的には、 $VOC1_3$ 、 $VO(OC_2H_5)C1_2$ 、 $VO(OC_2H_5)_2C1$ 、 $VO(O-is-C_3H_7)C1_2$ 、 $VO(O-n-C_4H_9)C1_2$ 、 $VO(OC_2H_5)_3$ 、 $VOBr_3$ 、 $VC1_4$ 、 $VOC1_3$ 、 $VO(O-n-C_4H_9)_3$ 、 $VC1_3 \cdot 2OC_6H_{12}OH$ などを例示することができる。

(I)  $R'_mAlX'_{3-m}$  (R'は炭化水素基であり、X'はハロゲン原子であり、mは1~3である) で表わされる有機アルミニウム化合物。

【0039】

上記有機アルミニウム化合物(I)としては、具体的には、

トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシド；

エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシド等のアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；

$R^{1}_{0.5}Al(OR^1)_{0.5}$ などで表わされる平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド等のジアルキルアルミニウムハライド；

エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミド等のアルキルアルミニウムセスキハライド、エ

チルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジプロミド等のアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリド等のジアルキルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリド等のアルキルアルミニウムジヒドリドなどの部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；

エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシプロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げるができる。

【 0 0 4 0 】

本発明において、上記化合物 (H) のうち、 $\text{VOCl}_3$  で表わされる可溶性バナジウム化合物と、上記化合物 (I) のうち、 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} / \text{Al}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$  のブレンド物 (ブレンド比は 1 / 5 以上) を触媒成分として使用すると、ソックスレー抽出 (溶媒：沸騰キシレン、抽出時間：3 時間、メッシュ：325) 後の不溶解分が 1 % 以下であるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム ( $\text{A}_0$ ) が得られるので好ましい。

【 0 0 4 1 】

また、上記共重合の際に使用する触媒として、いわゆるメタロセン触媒たとえば特開平 9 - 4 0 5 8 6 号公報に記載されているメタロセン触媒を用いても差し支えない。

ケイ素化合物

本発明で用いられるケイ素化合物は、下記一般式 [IV] で表わされる。

【 0 0 4 2 】

【 化 1 6 】



【 0 0 4 3 】

一般式 [IV] において、R は、非置換または置換の炭素原子数 1～12 の 1 価炭化水素基、好ましくは脂肪族不飽和結合を有さない 1 価炭化水素基であり、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、これらの炭素原子に結合した水素原子の一部または全部をフッ素原子等のハロゲン原子などで置換した基が挙げられる。

## 【0044】

また、X は、ハイドライド基 ( $-H$ )、ハロゲン基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、アルコキシル基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基 ( $-CONH_2$ )、酸アミド基、アミノオキシ基 ( $-O \cdot NH_2$ )、チオアルコキシ基、またはアミノ基 ( $-NH_2$ ) である。

ハロゲン基としては、例えば、塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

## 【0045】

アルコキシル基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、プロポキシブトキシ基、イソプロポキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、フェノキシ基などが挙げられる。

アシルオキシ基としては、例えば、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などが挙げられる。

## 【0046】

ケトキシメート基としては、例えば、アセトキシメート基、ジメチルケトキシメート基、ジエチルケトキシメート、シクロヘキシルケトキシメート基などが挙げられる。

アミド基としては、例えば、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジプロピルアミド基、ジブチルアミド基、ジフェニルアミド基などが挙げられる。

## 【0047】

酸アミド基としては、例えば、カルボン酸アミド基、マレイン酸アミド基、アクリル酸アミド基、イタコン酸アミド基などが挙げられる。



チオアルコキシ基としては、例えば、チオメトキシ基、チオエトキシ基、チオプロポキシ基、チオイソプロポキシ基、sec-チオブトキシ基、tert-チオブトキシ基、チオペンチルオキシ基、チオヘキシルオキシ基、チオフェノキシ基などが挙げられる。

【0048】

アミノ基としては、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基などが挙げられる。

これらの中では、アルコキシ基、特に炭素原子数1～4のアルコキシ基が好ましい。

上記一般式 [IV] における a は 0、1 または 2 の整数であり、好ましくは 0 または 1 である。

【0049】

上記一般式 [IV] で表わされるケイ素化合物としては、具体的には、

トリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、エチルジクロロシラン、ジエチルクロロシラン、フェニルジクロロシラン、ジフェニルクロロシラン等のハロゲン化シラン類；

トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、エチルジメトキシシラン、ブチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、エチルジエトキシシラン、ブチルジエトキシシラン、フェニルジメトキシシラン等のアルコキシシラン類；

トリアセトキシシラン、メチルジアセトキシシラン、フェニルジアセトキシシラン等のアシロキシシラン類；

トリス（アセトキシメート）シラン、ビス（ジメチルケトキシメート）メチルシラン、ビス（メチルエチルケトキシメート）メチルシラン、ビス（シクロヘキシルケトキシメート）メチルシラン等のケトキシメートシラン類；

アミノキシシラン、トリアミノキシシラン等のアミノオキシシラン類；

メチルジアミノシラン、トリアミノシラン等のアミノシラン類などが挙げられる。これらの中では、特にアルコキシシラン類が望ましい。

【0050】

上記一般式 [IV] で表わされるケイ素化合物は、上記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム ( $A_0$ ) 中の二重結合 1 モル当たり、0.01~5 モル、好ましくは 0.05~3 モルとすることが好ましい。

ハイドロシリレーション反応は、遷移金属錯体の触媒を使用して行なう。

このような触媒としては、たとえば白金、ロジウム、コバルト、パラジウムおよびニッケルから選ばれる VIII 族遷移金属錯体化合物が有効に使用される。これらの中では、特に塩化白金酸、白金オレフィン錯体のような白金系触媒が好ましい。この場合、触媒の使用量は触媒量であるが、好ましくは反応物 (エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム ( $A_0$ )) に対して、金属単位として 0.1~10000 ppm、好ましくは 1~1000 ppm、特に好ましくは 20~200 ppm である。このハイドロシリレーション反応の好適な温度は 30~180℃、好ましくは 60~150℃ である。また、このハイドロシリレーション反応は、必要に応じて加圧下で行なうことができる。反応時間は 10 秒~10 時間程度である。

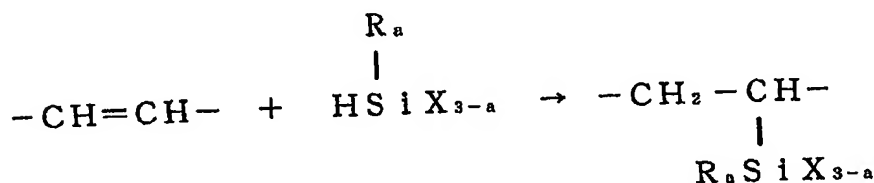
#### 【0051】

なお、この反応では、溶剤は使用してもしなくてもよいが、使用する場合はエーテル類、炭化水素類のような不活性溶剤が好ましい。

本発明においては、上記ハイドロシリレーション反応により、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム ( $A_0$ ) 中の二重結合に、上記一般式 [IV] で表わされるケイ素化合物の SiH 基が付加した、下記のような加水分解性シリル基含有のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) が得られる。

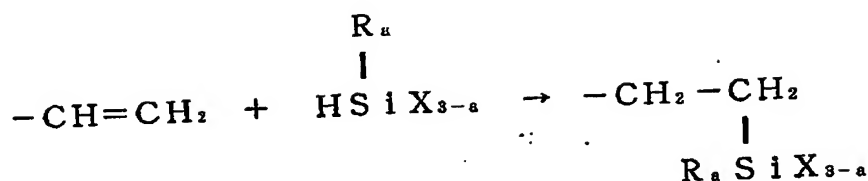
#### 【0052】

#### 【化17】



【0053】

【化18】

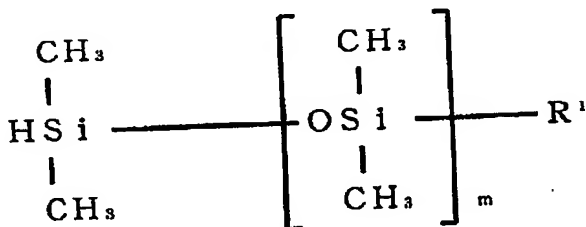


【0054】

なお、上記一般式【IV】で表わされる加水分解性シリル基含有化合物とともに、下記式で表わされる片末端水素変性シロキサンを付加させて、シロキサンの特徴である耐候性、滑り性、ガス透過性を付与することも可能である。

【0055】

【化19】



【0056】

(式中、 $\text{R}^1$ は、一般式【IV】におけるRと同様、非置換または置換の炭素原子数1～12の1価炭化水素基であり、特にアルキル基であることが好ましい。また、 $m$ は5～200の整数であり、特に10～150の整数が好ましい。)

〔硬化触媒(B)〕

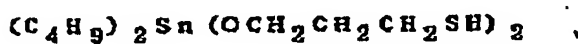
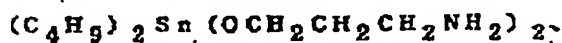
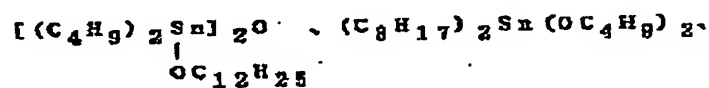
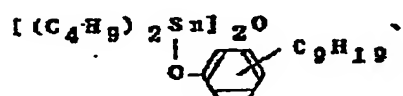
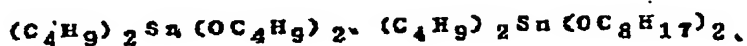
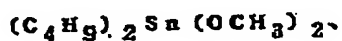
上記シリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)における加水分解性珪素基が水の存在下で加水分解を受け、これにより該共重合体ゴム(A)は縮合反応を起こして架橋硬化するものであるが、本発明で用いられる硬化触媒は、該共重合体ゴム(A)の硬化を極めて顕著に促進させるものである。

【0057】

上記硬化触媒 (B) としては、式： $Q_2 Sn (OZ)_2$ 、又は  
 $[Q_2 Sn (OZ)]_2 O$   
 (Q及びZは上記に同じである。) の構造のものが用いられる。このような化合物を具体的に例示すれば、

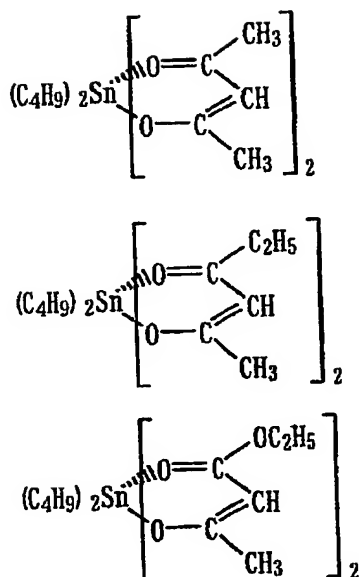
[0058]

【化20】



[0059]

【化 2 1】



【0 0 6 0】

等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

上記硬化触媒（B）は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい、これらの硬化触媒（B）の使用量は、共重合体ゴム（A）成分の共重合体100重量部に対して、通常、0.01～10重量部であるが、好ましくは0.1～5重量部である。0.01重量部未満では実用レベルの硬化速度が得られず、10重量部を超えるとコスト高などの問題が生じる。

【0 0 6 1】

本発明で用いる硬化触媒（B）は、従来から用いられている有機錫系化合物と比較して速硬化活性を顕著に促し、かつアルキルチタネート系化合物を触媒として用いた場合ように着色するという問題がなく、さらに生産性だけでなく外観の点でも優れた硬化触媒といえる。

上記（A）成分および（B）成分を含有する本発明の硬化性組成物の硬化速度は著しく速く、室温で大気中に放置するば数分ないし1時間で表面より硬化が進みタックフリーになる。さらに数日間放置すれば、内部硬化が進行し強固なゴム状弾性体が得られる。しかも、該硬化組成物は、優れた耐熱性、耐酸性を有して

いる。

#### 【0062】

##### 【その他の配合物】

本発明において用いられる共重合体ゴム（A）は、種々の充填剤を混入することにより変性しうる。該充填剤としては、例えば、ヒュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラックのような補強性充填剤；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華、水添ヒマシ油およびシラスバルーンのような充填剤；石綿、ガラス繊維およびフィラメントのような繊維状充填剤が挙げられる。

#### 【0063】

これら充填剤を用いて高強度の硬化組成物を得たい場合には、主にヒュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、カーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、焼成クレー、クレー、および活性亜鉛華などから選ばれる充填剤を、（A）成分の共重合体ゴム100重量部に対して1～100重量部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。また、低強度で伸びが大である硬化組成物を得たい場合には、主に酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛、およびシラスバルーンなどから選ばれる充填剤を、（A）成分の共重合体ゴム100重量部に対して5～200重量部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。もちろん、これら充填剤は1種類のみで使用してもよいし、2種類以上混合して使用してもよい。

#### 【0064】

本発明の硬化性組成物においては、可塑剤を充填剤と併用して使用すると、硬化物の伸びを大きくすることができたり、多量の充填剤を混入することができたりするのでより効果的である。上記可塑剤の具体例としては、ジブチルフタレート、ジヘブチルフタレート、ジ（2-エチルヘキシル）フタレート、ブチルベンジルフタレート、ブチルフタリルブチルグリコレートなどのフタル酸エステル類；ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケートなどの非芳香族2塩基酸エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾ

エートなどのポリアルキレングリコールのエステル類；トリクレンジルホスフェート、トリブチルホスフェートなどのリン酸エステル類；塩化パラフィン類；アルキルジフェニル、ポリブテン、水添ポリブデン、エチレン- $\alpha$ -オレフィンオリゴマー、 $\alpha$ -メチルスチレンオリゴマー、ビフェニル、トリフェニル、トリアリールジメタン、アルキレントリフェニル、液状ポリブタジエン、水添液状ポリブタジエン、パラフィン油、ナフテン油、アタクチックポリプロピレン、部分水添ターフェニルなどの炭化水素系油などであげることができ、これらは単独または2種以上混合して使用することができる。なおそれら可塑剤は重合体製造時に配合することも可能である。

## 【0065】

これらの中で不飽和基を有さない炭化水素系化合物類（具体的には水添ポリブデン、水添液状ポリブタジエン、パラフィン油、ナフテン油、アタクチックポリプロピレン等）が、本発明組成物に配合される各種成分との相溶性が良好であり、また該組成物の硬化速度への影響が小さく、しかも得られる硬化物の耐候性が良好となり、且つ安価なため、好ましい。

## 【0066】

これらの可塑剤は、飽和炭化水素系重合体に反応性珪素基を導入する際に、反応温度の調節、反応系の粘度の調節等の目的で溶剤の代りに用いてもよい。可塑剤の使用量は、(A)成分100重量部に対して100重量部以下の範囲で使用すると好ましい結果が得られる。

本発明の硬化性組成物の調製法には特に制限はなく、例えば、上記各成分を配合し、ミキサーやロールやニーダーなどを用いて常温または加熱下で混練したり、適した溶剤を少量使用して成分を溶解させて、混合したりするなど、通常の方法を採用することができる。また、これら成分を適当に組み合わせることにより、主に2液型の配合物を製造したりして使用することができる。

## 【0067】

本発明の硬化性組成物は大気中に曝露されると水分の作用により、三次元的に網状組織を形成し、ゴム状弾性を有する固体へと硬化する。本発明の硬化性組成物を使用するに際しては、更に、必要に応じて、他の硬化触媒（例えば、ラウリ

ルアミン、オクチル酸鉛など）、接着性改良剤、物性調整剤、保存安定性改良剤、紫外線吸収剤、金属不活性剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、アミン系ラジカル連鎖禁止剤、燐系過酸化物分解剤、滑剤、顔料、発泡剤などの各種添加剤を適宜添加することが可能である。

## 【 0 0 6 8 】

他の硬化触媒としては、例えば、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン酸エステル類；アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート等の有機アルミニウム化合物類；ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナート等のキレート化合物類；オクチル酸鉛；ブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ（5, 4, 0）ウンデセン-7（DBU）等のアミン系化合物、あるいはこれらのアミン系化合物のカルボン酸等との塩；過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物； $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（ $\beta$ -アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミノ基を有するシランカップリング剤；等のシラノール複合触媒、さらには他の酸性触媒、塩基性触媒等の公知のシラノール縮合触媒等が例示できる。

## 【 0 0 6 9 】

接着性改良剤としては、一般に用いられている接着剤やアミノシラン化合物、エポキシシラン化合物等のシランカップリング剤、その他の化合物を用いることができる。このような接着性改良剤の具体例としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（ $\beta$ -アミノエチル）ア



ミノプロピルメチルジメトキシシラン、クマロンーインデン樹脂、ロジンエステル樹脂、テルペンーフェノール樹脂、 $\alpha$ -メチルスチレンービニルトルエン共重合体、ポリエチルメチルスチレン、アルキルチタネート類、芳香族ポリイソシアネート等を挙げることができる。

## 【0070】

保存安定性改良剤としては、例えば珪素原子に加水分解性基が結合した化合物やオルト有機酸エステル等を挙げることができる。このような保存安定性改良剤の具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルイソブトキシシラン、トリメチル（ $n$ -ブトキシ）シラン、 $n$ -ブチルトリメトキシシランやオルトギ酸メチル等を挙げることができる。

## 【0071】

老化防止剤としては、通常用いられている公知の老化防止剤、例えば硫黄系老化防止剤、ラジカル禁止剤、紫外線吸収剤等が挙げられる。

硫黄系老化防止剤としては、例えばメルカプタン類、メルカプタンの塩類、スルフィドカルボン酸エステル類やヒンダードフェノール系スルフィド類を含むスルフィド類、ポリスルフィド類、ジチオカルボン酸塩類、チオウレア類、チオホスフェイト類、スルホニウム化合物、チオアルデヒド類、チオケトン類、メルカプタール類、メルカプトール類、モノチオ酸類、ポリチオ酸類、チオアミド類、スルホキシド類等が挙げられる。このような硫黄系老化防止剤の具体例としては、メルカプタン類である2-メルカプトベンゾチアゾール、メルカプタンの塩類である2-メルカプトベンゾチアゾールの亜鉛塩、スルフィド類である4,4'-チオービス（3-メチル-6- $t$ -ブチルフェノール）、4,4'-チオービス（2-メチル-6- $t$ -ブチルフェノール）、2,2'-チオービス（4-メチル-6- $t$ -ブチルフェノール）、ビス（3-メチル-4-ヒドロキシ-5- $t$ -ブチルペンジル）スルフィド、テレフタロイルジ（2,6-ジメチル-4- $t$ -ブチル-3-ヒドロキシペンジル）スルフィド、フェノチアジン、2,2'-チオービス（4-オクチルフェノール）ニッケル、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジトリ

デシルチオジプロピオネート、ジステアシル $\beta$ ,  $\beta'$ -チオジブチレート、ラウ  
 リルスステアシルチオジプロピオネート、2,2-チオ〔ジエチル-ビス-3-(3,  
 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオネート〕、ポリスル  
 フィド類である2-ベンゾチアゾールジスルフィド、ジチオカルボン酸塩類であ  
 るチンクジブチルジチオカルバメート、チンクジエチルジチオカルバメート、ニ  
 ッケルジブチルジチオカルバメート、チンクジ-*n*-ブチルジチオカルバメート  
 、ジブチルアンモニウムジブチルジチオカルバメート、チンクエチル-フェニル  
 -ジチオカルバメート、チンクジメチルジチオカルバメート、チオウレア類である  
 1-ブチル-3-オキシジエチレン-2-チオウレア、ジ-*o*-トリル-チオ  
 ウレア、エチレンチオウレア、チオホスフェイト類であるトリラウリルトリチオ  
 ホスフェイト等を挙げることができる。このような硫黄系老化防止剤は、他の老  
 化防止剤に比べて本発明の組成物に用いた場合、主鎖の熱による分解劣化を大幅  
 に防止することができ、表面タック（べとつき）の発生等を防止することができ  
 る。

## 【0072】

前記ラジカル禁止剤としては、例えば2,2-メチレン-ビス(4-メチル-6-*t*-  
 ブチルフェノール)、テトラキス〔メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチ  
 ル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン等のフェノール系ラジカ  
 ル禁止剤や、フェニル- $\beta$ -ナフチルアミン、 $\alpha$ -ナフチルアミン、 $N,N'$ -*sec*-  
 -ブチル-*p*-フェニレンジアミン、フェノチアジン、 $N,N'$ -ジフェニル-*p*-  
 フェニレンジアミン等のアミン系ラジカル禁止剤等が挙げられる。

## 【0073】

紫外線吸収剤としては、例えば2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-  
 ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピ  
 ペリジン)セバケート等が挙げられる。

## 〔硬化性組成物およびその用途〕

以上詳述したような加水分解性シリル基含有のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非  
 共役ポリエンランダム共重合体ゴムを(A)成分とする硬化性組成物を含めて、  
 次のような硬化性組成物、すなわち、

(A) 下記一般式 [III] で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、

【0074】

【化22】



【0075】

[式中、Rは、炭素原子数1～12の1価炭化水素基であり、

Xは、ハイドライド基、ハロゲン基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であり、

aは0、1または2の整数である。]、および

(B) 硬化触媒として、式： $Q_2 Sn (OZ)_2$ 、

又は  $[Q_2 Sn (OZ)]_2 O$

(式中、Qは炭素数1～20の1価の炭化水素基を表し、Zは炭素数1～20の1価の炭化水素基又は自己内部にSnに対して配位結合を形成し得る官能性基を有する有機基を表す。) で示される化合物

を含有する硬化性組成物は、電気・電子部品、輸送機、土木・建築、医療またはレジャーの用途において好適に用いられる硬化性組成物である。

【0076】

電気・電子部品の用途としては、具体的には、重電部品、弱電部品、電気・電子機器の回路や基板のシーリング材、ポッティング材、コーティング材もしくは接着材；電線被覆の補修材；電線ジョイント部品の絶縁シール材；OA機器用ロール；振動吸収剤；またはゲルもしくはコンデンサの封入材などが挙げられる。

上記シーリング材は、たとえば冷蔵庫、冷凍庫、洗濯機、ガスメーター、電子レンジ、スチームアイロン、漏電ブレーカー用のシール材として好適に用いられる。

【0077】

上記ポッティング材は、たとえばトランス高圧回路、プリント基板、可変抵抗部付き高電圧用トランス、電気絶縁部品、半導電部品、導電部品、太陽電池またはテレビ用フライバックトランスをポッティングするために好適に用いられる。

上記コーティング材は、たとえば高電圧用厚膜抵抗器もしくはハイブリッドIC等の各種回路素子；HIC、電気絶縁部品；半導電部品；導電部品；モジュール；印刷回路；セラミック基板；ダイオード、トランジスタもしくはボンディングワイヤー等のバッファ材；半導電体素子；または光通信用オプティカルファイバーをコーティングするために好適に用いられる。

【0078】

上記接着剤は、たとえばブラウン管ウェッジ、ネック、電気絶縁部品、半導電部品または導電部品を接着するために好適に用いられる。

上記輸送機の用途としては、自動車、船舶、航空機または鉄道車輛の用途がある。

自動車の用途としては、たとえば自動車エンジンのガスケット、電装部品もしくはオイルフィルターのシーリング材；イグナイタHICもしくは自動車用ハイブリッドICのポッティング材；自動車ボディ、自動車用窓ガラス、エンジンコントロール基板のコーティング材；またはオイルパンもしくはタイミングベルトカバー等のガスケット、モール、ヘッドランプレンズ、サンルーフシール、ミラー用の接着剤などが挙げられる。

【0079】

船舶の用途としては、たとえば配線接続分岐箱、電気系統部品もしくは電線用のシーリング材；電線もしくはガラス用の接着剤などが挙げられる。

上記の土木建築の用途としては、たとえば商業用ビルのガラススクリーン工法の付き合い目地、サッシとの間のガラス周り目地、トイレ、洗面所もしくはシャowerケース等における内装目地、バスタブ周り目地、プレハブ住宅用の外壁伸縮目地、サイジングボード用目地に使用される建材用シーラント；複層ガラス用シーリング材；道路の補修に用いられる土木用シーラント；金属、ガラス、石材、スレート、コンクリートもしくは瓦用の塗料・接着剤；または粘着シート、防水

シートもしくは防振シートなどが挙げられる。

【0080】

上記の医療の用途としては、たとえば医薬用ゴム栓、シリンジガasket、減圧血管用ゴム栓などが挙げられる。

上記のレジヤーの用途としては、たとえばスイミングキャップ、ダイビングマスク、耳栓等のスイミング部材；スポーツシューズ、野球グローブ等のゲル緩衝部材などが挙げられる。

【0081】

さらに本発明に係る組成物は、電気・電子部品、輸送機、土木建築、レジヤー等の用途において、シーリング材（シール材）、ポッティング材、コーティング材、接着剤として好適に用いることができる。

すなわち、本発明は、（A）上記一般式 [III] で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、および

（B）硬化触媒として、式： $Q_2 Sn (OZ)_2$ 、

又は  $[Q_2 Sn (OZ)]_2 O$

（式中、Qは炭素数1～20の1価の炭化水素基を表し、Zは炭素数1～20の1価の炭化水素基又は自己内部にSnに対して配位結合を形成し得る官能性基を有する有機基を表す。）で示される化合物

を含有する硬化性組成物からなることを特徴とするシーリング材である。

【0082】

また、本発明は、（A）上記一般式 [III] で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、および

（B）硬化触媒として、式： $Q_2 Sn (OZ)_2$ 、

又は  $[Q_2 Sn (OZ)]_2 O$

（式中、Qは炭素数1～20の1価の炭化水素基を表し、Zは炭素数1～20の1価の炭化水素基又は自己内部にSnに対して配位結合を形成し得る官能性基を有する有機基を表す。）で示される化合物

を含有する硬化性組成物からなることを特徴とするポッティング材である。

【0083】

本発明はさらに、(A) 上記一般式 [III] で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、および

(B) 硬化触媒として、式： $Q_2 Sn (OZ)_2$ 、

又は  $[Q_2 Sn (OZ)]_2 O$

(式中、Qは炭素数1～20の1価の炭化水素基を表し、Zは炭素数1～20の1価の炭化水素基又は自己内部にSnに対して配位結合を形成し得る官能性基を有する有機基を表す。) で示される化合物を含有する硬化性組成物からなることを特徴とするコーティング材である。

#### 【0084】

本発明はさらに、(A) 上記一般式 [III] で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、および

(B) 硬化触媒として、式： $Q_2 Sn (OZ)_2$ 、

又は  $[Q_2 Sn (OZ)]_2 O$

(式中、Qは炭素数1～20の1価の炭化水素基を表し、Zは炭素数1～20の1価の炭化水素基又は自己内部にSnに対して配位結合を形成し得る官能性基を有する有機基を表す。) で示される化合物を含有する硬化性組成物からなることを特徴とする接着剤である。

#### 【0085】

##### 【発明の効果】

本発明の硬化性組成物は、特定の共重合体ゴム (A) 成分と、硬化触媒 (B) 成分とを組み合わせることにより、従来の硬化性組成物に比べて硬化速度が顕著に向上している。また、耐候性も大きく向上している。

このような効果を有する本発明の硬化性組成物は、粘着剤、シーラントだけでなく、接着剤、型取剤、防振剤、発泡材料、塗料、吹付材などとして有用に使用することができる。

#### 【0086】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これら実施例により何ら限定されるものではない。

なお実施例、比較例で用いた共重合体ゴムの組成、ヨウ素価、極限粘度 $[\eta]$ 、分子量分布 $(M_w/M_n)$ 、有効網目鎖密度 $(\nu)$ は、次のような方法で測定ないし求めた。

(1) 共重合体ゴムの組成

共重合体ゴムの組成は $^{13}\text{C}$ -NMR法で測定した。

(2) 共重合体ゴムのヨウ素価

共重合体ゴムのヨウ素価は、滴定法により求めた。

(3) 極限粘度 $[\eta]$

共重合体ゴムの極限粘度 $[\eta]$ は、135℃デカリン中で測定した。

(4) 分子量分布 $(M_w/M_n)$

共重合体ゴムの分子量分布は、GPCにより求めた重量平均分子量 $(M_w)$ と数平均分子量 $(M_n)$ との比 $(M_w/M_n)$ で表わした。GPCには、カラムに東ソー(株)製のGMH-HT、GMH-HTLを用い、溶媒にはオルソジクロロベンゼンを用いた。

【0087】

【製造例1】

【シリル基含有エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-1)の製造】

攪拌羽根を備えた実質内容積100リットルのステンレス製重合器(攪拌回転数=250rpm)を用いて、連続的にエチレンとプロピレンと5-ビニル-2-ノルボルネンとの三元共重合を行なった。重合器側部より液相へ毎時ヘキサンを60リットル、エチレンを2.5kg、プロピレンを4.0kg、5-ビニル-2-ノルボルネンを380gの速度で、また、水素を700リットル、触媒として $\text{VO}(\text{OEt})_2\text{Cl}$ を45ミリモル、 $\text{Al}(\text{Et})_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ を315ミリモルの速度で連続的に供給した。

【0088】

以上に述べたような条件で共重合反応を行なうと、エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A<sub>0</sub>-1)が均一な溶液状態で得られた。

その後、重合器下部から連続的に抜き出した重合溶液中に少量のメタノールを添加して重合反応を停止させ、スチームストリッピング処理にて重合体を溶媒から分離したのち、55℃で48時間真空乾燥を行なった。

## 【0089】

上記のようにして得られたエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A<sub>0</sub>-1)は、エチレン含量が68モル%であり、135℃デカリン中で測定した極限粘度[η]が0.2dl/gであり、ヨウ素価(IV)が10(g/100g)であり、Mw/Mnが1.5であった。

上記のようにして得られたエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A<sub>0</sub>-1)100重量部に、2%塩化白金酸のトルエン溶液0.3重量部を加え、メチルジメトキシシラン1.5重量部を仕込み、120℃で2時間反応させた。反応後、過剰のメチルジメトキシシランと溶剤(トルエン)を留去したところ、ジメトキシメチルシリル基(-Si(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)を含有するエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-1)101.5重量部が得られた。

## 【0090】

## 【製造例2】

## 【飽和炭化水素系重合体(D-1)の製造】

攪拌装置、窒素ラインを装備した4つ口フラスコの中に、乾燥した塩化メチレン560mL、n-ヘキサン1160mL、α-メチルピリジン940mg、p-ジクミルクロリド22gを秤量し、均一混合溶液とした後に、-70℃まで冷却し、減圧下、イソブチレンモノマー570mLをモレクラーシーブス管を通して仕込んだ。

## 【0091】

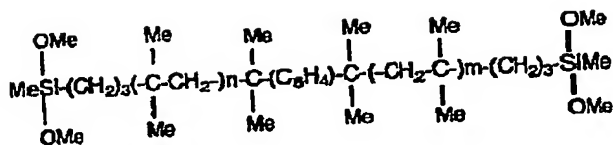
-70℃まで冷却した上記反応溶液中に、攪拌下、予め冷却した重合触媒溶液(四塩化チタン14mL/塩化メチレン80mL)を一気に加えて、重合を開始した。一旦、-54℃まで昇温した後、約17分で-70℃まで降温した。重合開始後、約20分後、1,9-デカジエン132gを添加し、更に-70℃で4時間、攪拌を継続した。

## 【0092】





【化24】



【0097】

【製造例4】

[飽和炭化水素系重合体(D-3)の製造]

攪拌装置、窒素ラインを装備した4つ口フラスコの中に、乾燥した塩化メチレン560mL、n-ヘキサン1160mL、 $\alpha$ -メチルピリジン940mg、p-ジクミルクロリド22gを秤量し、均一混合溶液とした後に、 $-70^\circ\text{C}$ まで冷却し、減圧下、イソブチレンモノマー570mLをモレクラシーブス管を通して仕込んだ。

【0098】

$-70^\circ\text{C}$ まで冷却した上記反応溶液中に、攪拌下、予め冷却した重合触媒溶液(四塩化チタン14mL/塩化メチレン80mL)を一気に加えて、重合を開始した。一旦、 $-54^\circ\text{C}$ まで昇温した後、約17分で $-70^\circ\text{C}$ まで降温した。重合開始後、約60分間、攪拌を継続した。黄濁色の反応溶液を、3Lの温水(約 $45^\circ\text{C}$ )の中に入れ、約2時間攪拌し、有機層を分離し、純水による水洗を3回繰返した。こうして得られた無色透明の有機層を減圧濃縮し、両末端に第3級クロル基を有するイソブチレンオリゴマー約400gを得た。

【0099】

更に、このイソブチレンオリゴマーを、減圧下、 $170^\circ\text{C}$ での加熱を2時間継続することにより、熱的脱塩酸反応を行い、両末端にイソプロパニル基を有するイソブチレンオリゴマーを得た。

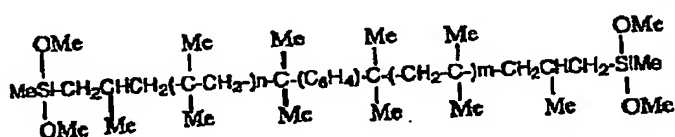
次いで、こうして得られたイソプロパニル基含有イソブチレンオリゴマー400gを、n-ヘプタン200mLに溶解し、加圧容器中、約 $100^\circ\text{C}$ まで昇温した後、メチルジクロルシラン1.5[eq/ビニル基]、白金(ビニルシロキサン錯体 $1 \times 10^{-4}$ [eq/ビニル基])を添加し、ヒドロシリル化反応を行った。FT-IRにより反応追跡を行い、約10時間で $1640\text{cm}^{-1}$ のオレフィン吸収が消失し

た。反応溶液を 60℃まで冷却した後、過剰量 [ノメチルジクロルシラン] のメタノールを添加し、約 4 時間攪拌を行い、メトキシ化を完了させた。反応溶液を減圧濃縮することにより、目的とする両末端に反応性珪素基を有するイソブチレンオリゴマー (D-3) が得られた。

【構造式】

【0100】

【化 2 5】



【0101】

【実施例 1】

シラン変性エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) 成分として、製造例 1 で得られたポリマー (A-1) 100 部に対して、炭酸カルシウム (白石工業 (株) 製、商品名 CCR) 120 部、可塑剤としてプロセスオイル PS-32 (出光興産 (株) 製) 90 部、二酸化チタン 30 部、硫酸水素ナトリウム 5 部を添加し、硬化触媒 (B) としてジブチルスズビスアセチルアセトナートを 3 部添加し、均一に混練して、硬化性組成物を得た。

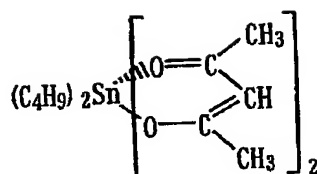
【0102】

得られた組成物の硬化性を調べるため、JIS A5758 に従ってタックフリーを測定した。その結果、16 分で硬化した。

ジブチルスズビスアセチルアセトナート

【0103】

【化 2 6】



【0 1 0 4】

【比較例 1】

実施例 1 において、硬化触媒 (B) の代わりにジオクチル酸スズを用いた以外は、上記実施例 1 と同様にして、硬化性組成物を得た。

得られた組成物の硬化性を調べるため、J I S A 5 7 5 8 に従ってタックフリーを測定した。その結果、7 0 0 分以上経過しても硬化しなかった。

ジオクチル酸スズ

【0 1 0 5】

【化 2 7】



【0 1 0 6】

【参考例 1】

飽和炭化水素系重合体 (D) 成分として製造例 2 で得られたポリマー (D-1) 1 0 0 部に対して、炭酸カルシウム (白石工業 (株) 製、商品名 C C R) 1 2 0 部、可塑剤としてプロセスオイル P S - 3 2 (出光興産 (株) 製) 9 0 部、二酸化チタン 3 0 部、硫酸水素ナトリウム 5 部を添加し、硬化触媒 (B) としてジブチルスズビスアセチルアセトナートを 3 部添加し、均一に混練して、硬化性組成物を得た。

得られた組成物の硬化性を調べるため、J I S A 5 7 5 8 に従ってタックフリーを測定した。その結果、2 5 分で硬化した。

【0107】

【参考例2】

飽和炭化水素系重合体（D）成分として製造例3で得られたポリマー（D-2）100部に対して、炭酸カルシウム（白石工業（株）製、商品名CCR）120部、可塑剤としてプロセスオイルPS-32（出光興産（株）製）90部、二酸化チタン30部、硫酸水素ナトリウム5部を添加し、硬化触媒（B）としてジブチルスズビスアセチルアセトナートを3部添加し、均一に混練して、硬化性組成物を得た。

【0108】

得られた組成物の硬化性を調べるため、JIS A5758に従ってタックフリーを測定した。その結果、30分で硬化した。

【0109】

【参考例3】

飽和炭化水素系重合体（D）成分として製造例4で得られたポリマー（D-3）100部に対して、炭酸カルシウム（白石工業（株）製、商品名CCR）120部、可塑剤としてプロセスオイルPS-32（出光興産（株）製）90部、二酸化チタン30部、硫酸水素ナトリウム5部を添加し、硬化触媒（B）としてジブチルスズビスアセチルアセトナートを3部添加し、均一に混練して、硬化性組成物を得た。

【0110】

得られた組成物の硬化性を調べるため、JIS A5758に従ってタックフリーを測定した。その結果、30分で硬化した。

【0111】

【参考例4】

飽和炭化水素系重合体（D）として製造例2で得られたポリマー（D-1）に、硬化触媒（B）の代わりにジオクチル酸スズを用いた以外は、上記参考例1と同様にして、硬化性組成物を得た。

得られた組成物の硬化性を調べるため、JIS A5758に従ってタックフリーを測定した。その結果、700分以上経過しても硬化しなかった。

【0112】

【参考例5】

飽和炭化水素系重合体(D)として製造例3で得られたポリマー(D-2)に、硬化触媒(B)の代わりにジオクチル酸スズを用いた以外は、上記参考例2と同様にして、硬化性組成物を得た。

得られた組成物の硬化性を調べるため、JIS A5758に従ってタックフリーを測定した。その結果、700分以上経過しても硬化しなかった。

【0113】

【参考例6】

飽和炭化水素系重合体(D)として製造例4で得られたポリマー(D-3)に、硬化触媒(B)の代わりにジオクチル酸スズを用いた以外は、上記参考例3と同様にして、硬化性組成物を得た。

得られた組成物の硬化性を調べるため、JIS A5758に従ってタックフリーを測定した。その結果、700分以上経過しても硬化しなかった。

【0114】

実施例、比較例で行なった硬化速度試験および耐候性試験は、下記の方法に従った。

(1) 硬化速度試験

硬化性組成物をモールド(20×80×5mm)に満たし、23℃、相対湿度50%の室内で、24時間養生した。

【0115】

次いで、上記のようにして得られた硬化物を剥がし、硬化した部分の厚みを、スプリング力の弱いダイヤルゲージで0.1mm単位まで測定した。この測定した厚みが1mm以上である場合は○、1mm未満である場合は×で、硬化速度の評価を表した。

(2) 耐候性試験

JIS B-7753に従って、以下の条件により促進耐候性試験を行なった。

サンシャイン・カーボンアーク・ウェザロメーター

照射・降雨サイクル 120分照射／18分降雨

ブラックパネル温度  $63^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、

槽内温度： $40^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$

照射時間：250時間

試験後の試料を観察し、肉眼で表面の劣化（亀裂または溶解部分）が認められない場合を○、認められた場合を×として評価した。

【0116】

【表1】

		実施例	比較例
		1	1
シリル基含有エチレン- $\alpha$ オレフィン-非共役ポリエン共重合体ゴム(A-1)		100	100
硬化触媒	硬化触媒(B-1)	3	—
	ジオクチル酸スズ	—	3
炭酸カルシウム		120	120
プロセスオイル		90	90
二酸化チタン		30	30
硫酸水素ナトリウム		5	5
タックフリー(min)		16	>700
硬化性		○	×
耐候性		○	○

【0117】

【表 2】

		参考例					
		1	2	3	4	5	6
飽和炭化水素系重合 体(D)	D-1	100	—	—	100	—	—
	D-2	—	100	—	—	100	—
	D-3	—	—	100	—	—	100
硬化触媒	硬化触媒(B-1)	3	3	3	—	—	—
	ジオクチル酸スズ	—	—	—	3	3	3
炭酸カルシウム		120	120	120	120	120	120
プロセスオイル		90	90	90	90	90	90
二酸化チタン		30	30	30	30	30	30
硫酸水素ナトリウム		5	5	5	5	5	5
タックフリー(min)		25	30	30	>700	>700	>700
硬化性		×	×	×	×	×	×
耐候性		○	○	○	○	○	○



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 硬化速度が速い硬化性組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 非共役ポリエンである末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有し、かつ分子中に加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム、および (B) 硬化触媒として、式： $Q_2 S_n (OZ)_2$ 、又は

$[Q_2 S_n (OZ)]_2 O$

(式中、Qは炭素数1～20の1価の炭化水素基を表し、Zは炭素数1～20の1価の炭化水素基又は自己内部にSnに対して配位結合を形成し得る官能性基を有する有機基を表す。)で示される化合物を配合してなる硬化性組成物。

【選択図】 なし

特2000-224224

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005887]

1. 変更年月日	1997年10月 1日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
氏 名	三井化学株式会社